

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-176067

(43)Date of publication of application : 12.07.1989

(51)Int.Cl. C23C 14/06
C23C 14/34
C23C 14/54

(21)Application number : 62-333733

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 29.12.1987

(72)Inventor : KOBAYASHI MASATO
YAMAGUCHI YOICHI

(54) FORMATION OF SILICON NITRIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To precisely control internal stress without changing the composition, optical properties, mechanical strength, etc., of a film by maintaining substrate- heating temp. at a specific value in the course of carrying out film formation by using an inert gas or the inert gas and an N2 gas as sputter gas.

CONSTITUTION: For example, a silicon nitride film is deposited on an Si substrate by an rf magnetron sputtering method. At this time, a single-crystal Si target is used as sputtering target and a gaseous mixture of Ar gas and N2 gas in the prescribed proportion is used as sputter gas. Subsequently, by means of an electric current fed to a heating wire provided to a substrate holding plate to enable the uniform heating of the substrate, substrate-heating temp. is maintained at the prescribed value corresponding to the pressure of the above sputter gas. By this method, unlike the case where internal stress is controlled by sputter gas pressure, the internal stress of the film can be precisely controlled without incorporating impurities into the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-176067

⑫ Int. Cl.⁴

C 23 C 14/06
14/34
14/54

識別記号

庁内整理番号

8722-4K
8520-4K
8520-4K

⑬ 公開 平成1年(1989)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 窒化シリコン膜の成膜方法

⑮ 特 願 昭62-333733

⑯ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑰ 発 明 者 小 林 正 人 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑱ 発 明 者 山 口 洋 一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑲ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑳ 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 願 書

1. 発明の名称

窒化シリコン膜の成膜方法

2. 特許請求の範囲

(1) 不活性ガスあるいは不活性ガスと窒素ガスとの混合ガスをスパッタガスとしてスパッタ法により基板の上に窒化シリコン膜を堆積させる過程において、基板加熱温度を前記スパッタガスのガス圧力に対応した所定値に保持することにより、膜の内部応力を制御することを特徴とする窒化シリコン膜の成膜方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体チップあるいはメモリーディスクなどの保護膜、X線透過膜などに使用される窒化シリコン膜の成膜方法に係り、特に内部応力制御性に優れた窒化シリコン膜の成膜方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、窒化シリコン膜の成膜方法としてCVD

法およびスパッタ法が用いられることが多かった。しかしながらCVD法により堆積させた膜は以下に述べるような欠点があった。第一に、原料ガスとして分解の容易なシリコン化合物、例えばシラン(SiH_4)等のシリコンの水素化合物、フッ化シリコン(SiF_4)等のシリコンのフッ化合物、塩化シリコン(SiCl_4)等の塩化合物、アンモニア(NH_3)、窒素(N_2)を用いることである。すなわち、原料ガス中に、窒化シリコン(Si_xN_y)を構成するシリコンおよび窒素以外の元素が含まれているために、CVD法により堆積させた窒化シリコン膜は、原理的に不純物を含んだ膜しか得ることはできなかった。これらシリコンおよび窒素以外の不純物を含む窒化シリコンは、不純物含有率によって内部応力が著しく変化するという欠点があった。膜中の不純物の量を正確に制御するためには、堆積条件を恒常的に一定にしなければならないが、そのためには例えば熱CVD法においては堆積温度、ガス組成、ガス流量、ガス圧を恒常的に一定にしなければならない

い。また、プラズマCVD法において導膜強度、ガス組成、ガス流量、ガス圧力のほかにプラズマ状態も一定にしなければならぬ。これらのパラメーターを恒常的に一定に保持することは極めて困難であり、不純物の量が一定に保たれず、従ってCVD法においては窒化シリコン膜の内部応力を精密に制御することは不可能であった。第二に、窒化シリコン膜中の不純物は膜の化学的安定性を著しく低下させ、例えば窒化シリコン膜をX線透過膜とするX線リソグラフィ用マスク製作における基板の磨削工程において、窒化シリコン膜の部分的磨削が生じ膜に欠陥を生じせしめる。また、膜中の不純物は電離放射線の照射により容易に脱離し、組成、光学的透明度、物理的性質を変化させるという欠点があった。

一方、窒化シリコン膜をスパッタ法により堆積させる場合、従来法では以下に述べるような欠点があった。第一に、内部応力をスパッタガス圧力によって制御していたことである。内部応力をスパッタガス圧力により制御する場合、膜の内部応

力はガス圧力のわずかの変動に対しても著しく変化するために、精密な内部応力の制御は不可能であり、例えば $10 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ のオーダー程度でしか内部応力を制御できなかった。第二に、内部応力を引っ張りにするためには、ガス圧力を10Pa以上とかなり大きくしなければならぬが、ガス圧力を大きくすると、窒化シリコン膜に水素や酸素等の不純物を取り込まれ、その結果、窒化シリコン膜の化学的安定性を著しく低下させ、例えばこの窒化シリコン膜をX線透過膜とするX線リソグラフィ用マスク製作における基板の磨削工程において、窒化シリコン膜の部分的磨削が生じ膜に欠陥を生じせしめる。また、膜中の不純物は電離放射線の照射により容易に脱離し、組成、光学的透明度、物理的性質を変化させるという欠点があった。

【発明が解決しようとする課題点】

上記したように、従来方法で得られた窒化シリコン膜は、内部応力制御性に著しい欠点があった。本発明は、上記欠点を除去するためになされたものであり、内部応力制御性に優れた窒化シリ

コン膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【課題点を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、不活性ガスあるいは不活性ガスと窒素ガスとの混合ガスをスパッタガスとしてスパッタ法により基板上に窒化シリコン膜を堆積させる過程において、基板加熱温度を前記スパッタガスのガス圧力に対応した所定値に保持することにより、膜の内部応力を制御することを特徴とする窒化シリコン膜の成膜方法である。

【作用】

本発明は、不活性ガスあるいは不活性ガスと窒素ガスとの混合ガスをスパッタガスとしてスパッタ法により基板上に窒化シリコン膜を堆積させるに際し、基板加熱温度を前記スパッタガスのガス圧力に対応した所定値に保持することにより、膜の内部応力が制御されるという事実に基づく。

基板加熱温度は精密に制御できる値であり、また基板加熱温度の変化に対する膜の内部応力の変化が顕微であるために内部応力を精密に制御する

ことができる。また基板加熱温度を変化させても、内部応力以外の、屈折率、組成、可視光透過性等の諸性質は変化しない。しかし、好ましくは膜中に不純物を取り込まれないように、スパッタガス圧力の低い条件で、また化学的安定性を向上させるために基板加熱温度の高い条件で堆積すると良い。

【実施例】

Si基板上に膜厚 $2 \mu\text{m}$ の窒化シリコン膜をrfマグネトロンスパッタ法により堆積した。スパッタターゲットは単結晶Siターゲットである。スパッタガスは不活性ガスであるArガスと、 N_2 ガスを混合して用いた。この混合ガスはArガス流量12.0 sccm(標準状態cc/分)、 N_2 ガス流量4.0 sccmの混合ガスで、すなわちArガスと N_2 ガスの総流量に対する N_2 ガスの混合比($\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$)は0.25で一定とした。窒化シリコン膜の内部応力は基板加熱温度によって制御した。本実施例で基板加熱温度の制御は、基板を保持する保持板に、基板を均一に加

熱できるように電熱線を配設し、電熱線に供給する電流によって行なった。RFパワーは16.7 W/cm²で一定にし、スパッタガス圧力は0.4 Pa、0.5 Pa、0.6 Pa、0.65 Pa、0.7 Pa、0.8 Pa、1.0 Paの場合について行った。

第1図に基板加熱温度に対する酸化シリコン膜の内部応力の变化を示した。なお内部応力はニュートン法により測定した。

スパッタガス圧力0.4 Paの場合は、基板加熱温度100℃において内部応力は圧縮応力で、基板加熱温度を増加させるに従って、圧縮応力は次第に増加していく。スパッタガス圧力0.5 Paの場合は、基板加熱温度100℃において内部応力は引っ張り応力で、基板加熱温度を増加させるに従って、引っ張り応力は次第に減少していき基板加熱温度290℃で内部応力は圧縮応力に転移する。そしてさらに基板加熱温度を増加させると、圧縮応力は次第に増加していく。また、このスパッタガス圧力0.5 Paの場合は、基板加熱温度に対して内部応力がリニアに変化するため10℃の

温度変化に対して 0.5×10^8 dyn/cm²の精度で内部応力を制御することができる。スパッタガス圧力0.6 Paの場合は、基板加熱温度100℃において内部応力は引っ張り応力で、基板加熱温度を増加させるに従って、引っ張り応力は次第に増加していき基板加熱温度200℃で引っ張り応力は極大値となる。そしてさらに基板加熱温度を増加させていくと、引っ張り応力は次第に減少していく。スパッタガス圧力0.8 Paの場合は基板加熱温度100℃において内部応力は引っ張り応力で、基板加熱温度を増加させるに従って、引っ張り応力は、次第に増加していく。以上のように、スパッタガス圧力を変化させることによって基板加熱温度に対する内部応力変化の挙動は変わってくる。しかし、図からわかるように1.0 Pa未満のスパッタガス圧力において、基板加熱温度に対する内部応力変化は非常に緩やかであり、基板加熱温度変化による内部応力制御法は非常に制御性の優れた方法であることがわかる。また同時に、この方法により得られる内部応力は再現性にも優れてい

る。

また、図より明らかなようにスパッタガス圧力が1.0 Paになると、1.0 Pa未満の場合よりも温度変化により内部応力が変動し、基板加熱温度変化による内部応力制御性は悪くなるが、それでも従来のガス圧力のみによる制御方法等と比べ、はるかに内部応力制御性に優れている。

スパッタ法により成膜された酸化シリコン膜はX線リソグラフィ用マスクのX線透過膜として用いられるが、このX線透過膜の内部応力は、引っ張り応力で 10.0×10^8 dyn/cm²以下であるのが好ましく、第1図の結果より、引っ張り応力で 10.0×10^8 dyn/cm²以下の内部応力を有する酸化シリコン膜(X線透過膜)を得ることができる基板加熱温度の好ましい範囲は、スパッタガス圧力0.5 Paの場合は約100～約290℃、スパッタガス圧力0.6 Paの場合は約340～約380℃である。そしてスパッタガス圧力0.8 Paの場合は約100～約170℃である。特にスパッタガス圧力が0.5 Paの場合、200～2

90℃という広い基板加熱温度範囲において内部応力を引っ張り応力で 5×10^8 dyn/cm²以下にすることができ、また内部応力の变化がリニアであり、10℃の温度変化に対して 0.5×10^8 dyn/cm²の精度で正負に内部応力を制御できる点で優れている。従ってX線透過膜として用いる場合スパッタガス圧力は0.5 Pa又はその近傍(例えば0.45 Pa～0.55 Pa)にするのが最も好ましい。

第2図に基板加熱温度に対する酸化シリコン膜の屈折率を示した。図に示したように屈折率は基板加熱温度にはほとんど依存せず、スパッタガス圧力0.5 Paの場合、0.6 Paの場合ともに2.0であった。さらにこの酸化シリコン膜は可視域で透明であった。

フーリエ変換赤外吸収スペクトルから、膜には不純物は全く含まれていないことが確認された。従って、実際にX線リソグラフィ用マスクに適用した場合、可視放射線の照射によるマスク歪みの発生、組成変化、化学的透明度の低下および物

特開平1-176067(4)

物理性質の変化は起こさない。

また、基板加熱温度200℃以上で成膜を行った場合、化学的安定性の著しい向上とともに光学特性および機械的強度の向上も確認された。基板加熱温度100℃で成膜を行ったサンプルと、基板加熱温度200℃以上で成膜を行ったサンプルについて100℃、50%NaOH溶液に3時間浸漬したところ、基板加熱温度100℃で成膜を行った酸化シリコンは部分的に溶解した後に膜破壊が起こったのに対し、基板加熱温度200℃以上で成膜を行った酸化シリコンは、なんら変化は見られなかった。従って、内部応力と化学的安定性をともに満足させるためには前述のガス圧力に対応した好ましい基板加熱温度範囲は0.5Paの場合200℃～290℃の間、0.6Paの場合は340℃～380℃になる。

また上記の基板加熱温度の変化による内部応力の制御方法において、化学的安定性以外の特性、例えば膜組成および密度を調べたところ何ら変化がなかった。

本発明の変形例及び応用例を述べると以下の通りである。

上の実施例では、スパッタターゲットとしてSiターゲットを用い、スパッタガスとしてArガスとN₂ガスの混合ガスを用いたが、スパッタターゲットとして任意の組成比率のSi_xN_yターゲットを用い、スパッタガスとしてArガス等の不活性ガスのみを用いても良い。

また基板としてはSi基板以外にSiO₂基板(ガラスウエハ)を用いても良い。

【発明の効果】

本発明の方法によれば、従来の方法と比較して、酸化シリコン膜の内部応力をより精密に制御することができる。

また、光学特性、機械的強度、膜組成および密度を変化させずに内部応力を精密に制御することができるため実用性に優れている。

本発明の方法によって得られた酸化シリコン膜は、可視域で透明で、化学的安定性かつ機械的強度に優れているため、X線リソグラフィー用X線

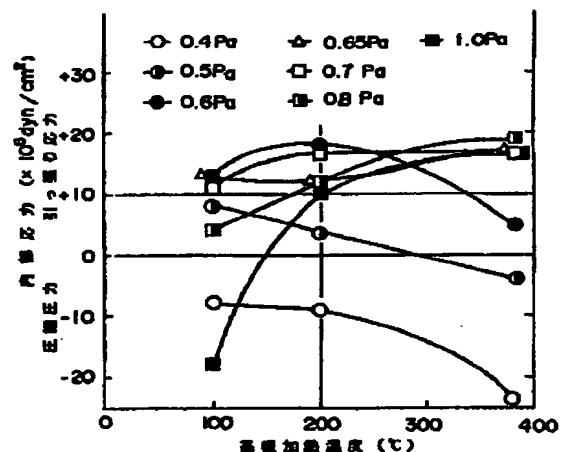
マスクのX線透過膜に用いるに好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例における基板加熱温度に対する酸化シリコン膜の内部応力の変化を示す図である。第2図は、実施例における基板加熱温度に対する酸化シリコン膜の屈折率の変化を示す図である。

出願人 ホーヤ株式会社
代理人 弁理士 中村 勝 男

第 1 図



特開平1-176067 (5)

手続補正書 (自発)

昭和63年12月26日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願333733号

2. 発明の名称

窒化シリコン膜の成膜方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ホーヤ株式会社

4. 代 理 人

住 所 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目4番11号

國竹ビル4階

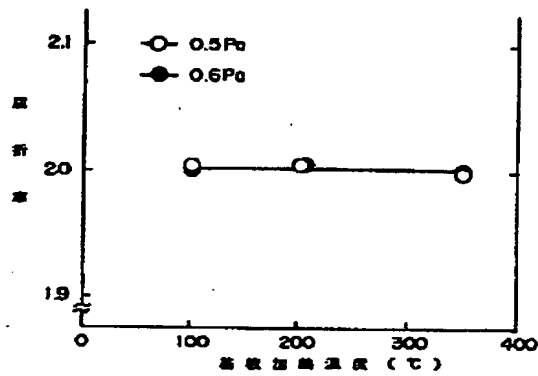
(電話 03-5687-6371)

氏 名 弁理士 (8085) 中 村 静 男

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

第 2 図



6. 補正の内容

- (1) 明細書の第10頁下から第1行の「化学的透明度」を
「光学的透明度」に訂正する。

方 式 査 閲

